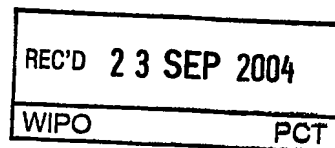


ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ  
ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995  
Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37



Наш № 20/12-453

“12” августа 2004 г.

## СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности (далее – Институт) настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы, реферата и чертежей (если имеются) заявки № 2003122564 на выдачу патента на изобретение, поданной в Институт в июле месяце 10 дня 2003 года (10.07.2003).

**Название изобретения:**

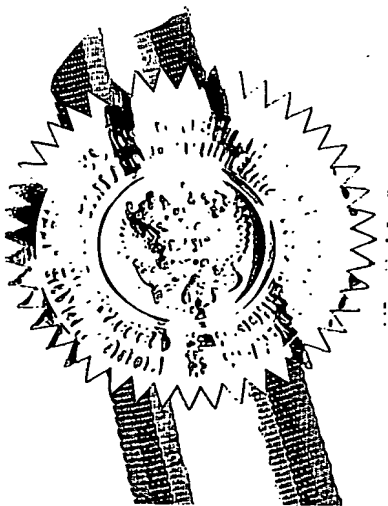
Способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования

**Заявитель:**

УКРАИНЦЕВ Валерий Борисович  
ХОХРЯКОВ Константин Анатольевич  
СОБОЛЕВ Николай Захарович  
ДЮЖЕВ Георгий Андреевич  
ПРОКОФЬЕВ Владимир Михайлович

**Действительные авторы:**

УКРАИНЦЕВ Валерий Борисович  
ХОХРЯКОВ Константин Анатольевич  
СОБОЛЕВ Николай Захарович  
ДЮЖЕВ Георгий Андреевич  
ПРОКОФЬЕВ Владимир Михайлович

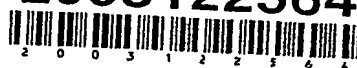


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Зам.директора Института

В.Ю.Джермакян

2003122564



## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ

Изобретение относится к области физической химии и может быть использовано для регулирования скорости автокаталитических реакций гидрирования.

Реакции гидрирования относятся к основным промышленным процессам, реализуемым, как правило, в присутствии катализатора, в частности, для синтеза алициклических и циклических насыщенных органических соединений, высококачественного бензина и т.д.

По литературным данным {Grove D.E. Plat. Met., 2002, 46, (2) 92}, около 75% промышленных процессов гидрирования проводится на катализаторе Pd/C, содержащем 5% металлического палладия. Богатая каталитическая химия палладия охватывает, практически, весь спектр реакций, необходимый для органического синтеза. Таким образом, Pd/C является в настоящее время наиболее удачной системой для осуществления процессов каталитического органического синтеза.

Известен способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, где исходными соединениями являются комплексы Pd (II), Tsuji J. Palladium reagents and catalysts-innovations in organic syntheses. John Wiley & sons, Chichester. 1995. 595p.; Grove D.E. Plat. Met., 2002, 46, (1) 48.

Известен также способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, при этом в качестве исходного соединения используют хлорид палладия (II), см. Н.М.Colquhoun, Y.Holton, et all, "New Pathways for Organic Synthesis" («Новые пути органического синтеза»), перевод с английского, М.С.Ермоленко и В.Г.Киселева, М., «Химия», 1989, с.361, 2 абзац сверху [11] (ссылка прилагается).

Раствор хлорида палладия (8,2 г) в хлороводородной кислоте (20 мл концентрированной кислоты в 50 мл воды) нагревают в течение 2 ч., добавляют при перемешивании к горячей (80<sup>0</sup>С) суспензии угля в воде (93 г. в 1,2 л. воды), предварительно промытого азотной кислотой.

Можно использовать практически любой уголь с достаточно большой удельной поверхностью, обработанный азотной кислотой (10%) в течение 2-3 ч, с последующей промывкой водой для удаления кислоты и высушенный при 100 <sup>0</sup>С. Затем последовательно прибавляют формальдегид (8мл 37% раствора) и раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции. Через 10

мин. полученный катализатор отфильтровывают, промывают водой (10х250мл) и сушат в вакууме над хлоридом кальция. Выход палладия 5% на угле 93-98%.

Данный способ принят в качестве прототипа настоящего изобретения.

Его недостатком является небольшая активность получаемого согласно данному способу катализатора, необходимость создания для осуществления процесса катализа повышенной (свыше 60<sup>0</sup>С) температур и давления (свыше 5 ати). Это объясняется сложностью активации реакционных центров катализатора, получаемого по способу-прототипу.

В основу настоящего изобретения положено решение задачи создания способа получения палладийсодержащего катализатора гидрирования, который обладал бы большей каталитической активностью и работал в более мягких условиях (при комнатной температуре и нормальном (атмосферном) давлении).

Согласно изобретению эта задача решается за счет того, что в способе получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал в качестве исходного соединения используют тетрааквапалладий (II) перхлорат, а восстановленный палладий осаждают на углеродный наноматериал; в качестве углеродного наноматериала могут использовать фуллерен C<sub>60</sub>; в качестве углеродного наноматериала

могут использовать углеродные нанотрубки; в качестве углеродного наноматериала могут использовать катодный депозит; в качестве углеродного наноматериала могут использовать смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас. %:

фуллерен  $C_{60}$  - 60 – 80

фуллерен  $C_{70}$  - 20 – 40

Заявителем не выявлены источники, содержащие информацию о технических решениях, идентичных настоящему изобретению, что позволяет сделать вывод о его соответствии критерию «новизна».

Реализация отличительных признаков изобретения обуславливает важный технический результат: в результате использования в качестве исходного соединения тетрааквапалладия (II) перхлората достигается большая дисперсность восстановленного материала (палладия); осаждение его на углеродном наноматериале обуславливает сохранение палладия в нанокластерной форме.

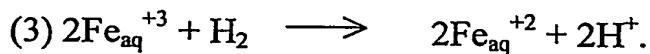
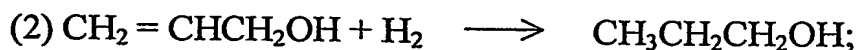
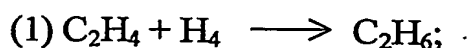
Указанные обстоятельства существенно повышают каталитическую активность продукта, получаемого в результате реализации способа, обуславливают возможность осуществления процесса катализа при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Заявителем не обнаружены какие-либо источники информации, содержащие сведения о влиянии заявленных отличительных признаков на достигаемый вследствие их реализации технический результат. Это, по

мнению заявителя, свидетельствует о соответствии данного технического решения критерию «изобретательский уровень».

На фиг.1 приведена схема установки для реализации заявленного способа получения палладийсодержащего катализатора гидрирования.

На фиг.2 – график, иллюстрирующий зависимость объема поглощения газовой смеси от времени в присутствии катализатора, полученного согласно способу по п.2 формулы изобретения в различных реакциях гидрирования:



на фиг. 3 – то же, что и на фиг.2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.3 формулы изобретения;

на фиг. 4 – то же, что на фиг. 2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.4 формулы изобретения;

на фиг. 5 – то же, что на фиг. 2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.5 формулы изобретения;

Установка для реализации способа включает реактор 1 с перемешивающим устройством 2. Водород находится в баллоне 3. Реактор 1 соединен с манометрической установкой 4.

В первом конкретном примере способ реализуют следующим образом.

В реактор 1 помещают 2,0 л. дистиллированной воды, вносят 600 мг углеродного наноматериала, в частности, фуллерена  $C_{60}$ , добавляют 5,22 мл  $5,7 \cdot 10^{-2}$  м раствора  $[Pd(H_2O)_4(ClO_4)_2]$ , содержащего 0,7 м хлорной кислоты и перемешивают в течение 0,5 часа. Затем осуществляют восстановление двухвалентного палладия путем пропускания через приготовленный раствор водорода в течение 2 часов.

Осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают многократно дистиллированной водой и высушивают в вакуумном эксикаторе над  $P_2O_5$  в течение двух суток. Выход катализатора составил 98 – 99% (катализатор I).

Второй пример (катализатор II) отличается от первого только тем, что в качестве углеродного наноматериала использовали углеродные нанотрубки; в третьем примере (катализатор III) использовали катодный депозит; в четвертом примере (катализатор IV) в качестве углеродного наноматериала использовали смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас. %:

фуллерен  $C_{60}$  - 60 - 80

фуллерен  $C_{70}$  - 20 - 40

Каждый катализатор испытывали в трех указанных выше реакциях гидрирования. Для этого катализатор в количестве 10 мг. помещали в

реактор и добавляли в случае реакции (1) – 10 мл. дистиллированной воды, реакции (2) – 10 мл. водного раствора 0,01 сульфата железа, реакции (3) – 10 мл 0,002 м водного раствора аллилового спирта. В случае реакции (1) реактор заполняли этиленводородной смесью с объемным соотношением 1 : 1, в случае реакций (2), (3) - водородом. Реакции проводили при температуре 18 – 25<sup>0</sup>С и нормальном атмосферном давлении. Скорости реакций (1), (2), (3) регистрировали по изменению объема поглощаемых газов во времени в присутствии катализаторов I, II, III, IV (фиг. 2, 3, 4, 5 соответственно).

Для сравнения в аналогичных условиях определяли скорости гидрирования в присутствии промышленного катализатора Pd/C. В реакции (1) эта скорость не превышала 10 – 12% от скоростей гидрирования в присутствии катализаторов I, II, III, IV, в реакции (2) гидрирование, практически, не происходило, в реакции (3) различия в скорости гидрирования не наблюдалось.



## Формула изобретения

1. Способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, отличающийся тем, что в качестве исходного соединения используют тетрааквапалладий (II) перхлорат, а восстановленный палладий осаждают на углеродный наноматериал.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют фуллерен  $C_{60}$ .

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют углеродные нанотрубки.

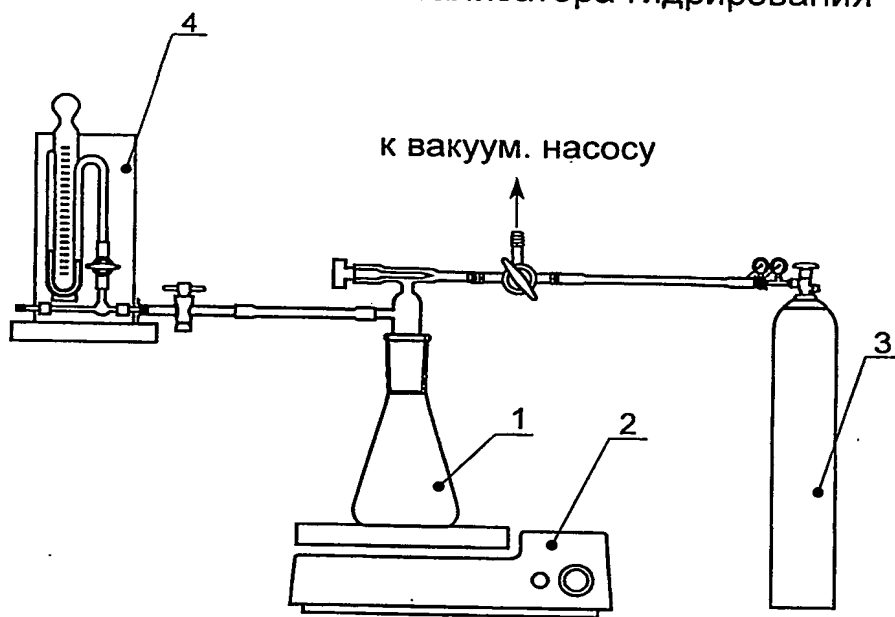
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют катодный депозит.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас. %:

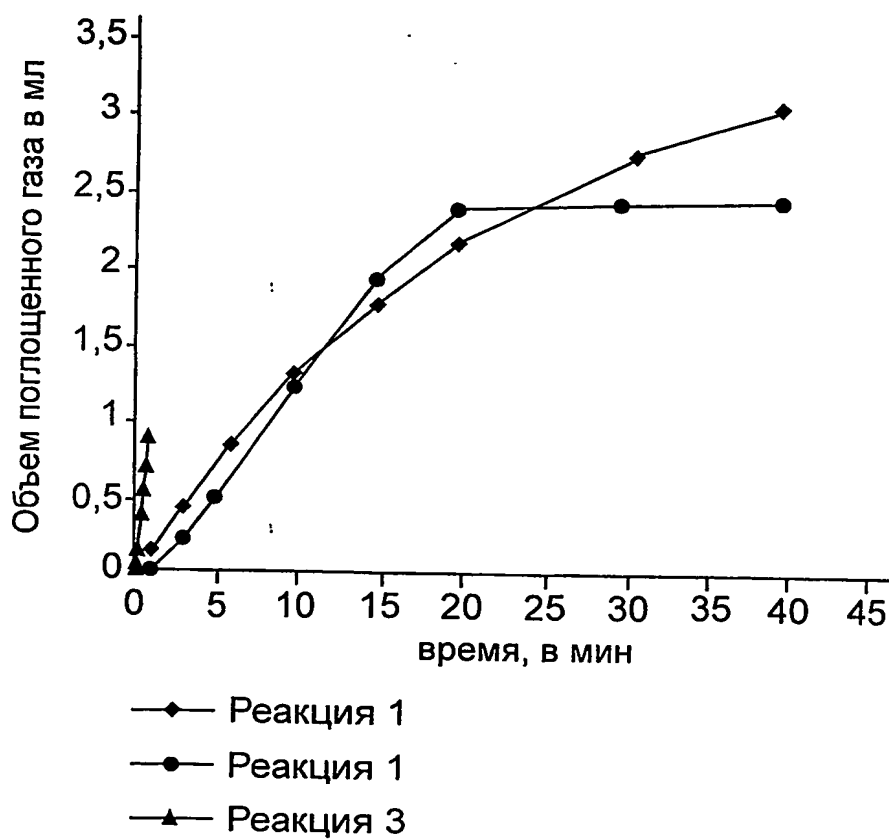
фуллерен  $C_{60}$  - 60 – 80

фуллерен  $C_{70}$  - 20 – 40

# Способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования

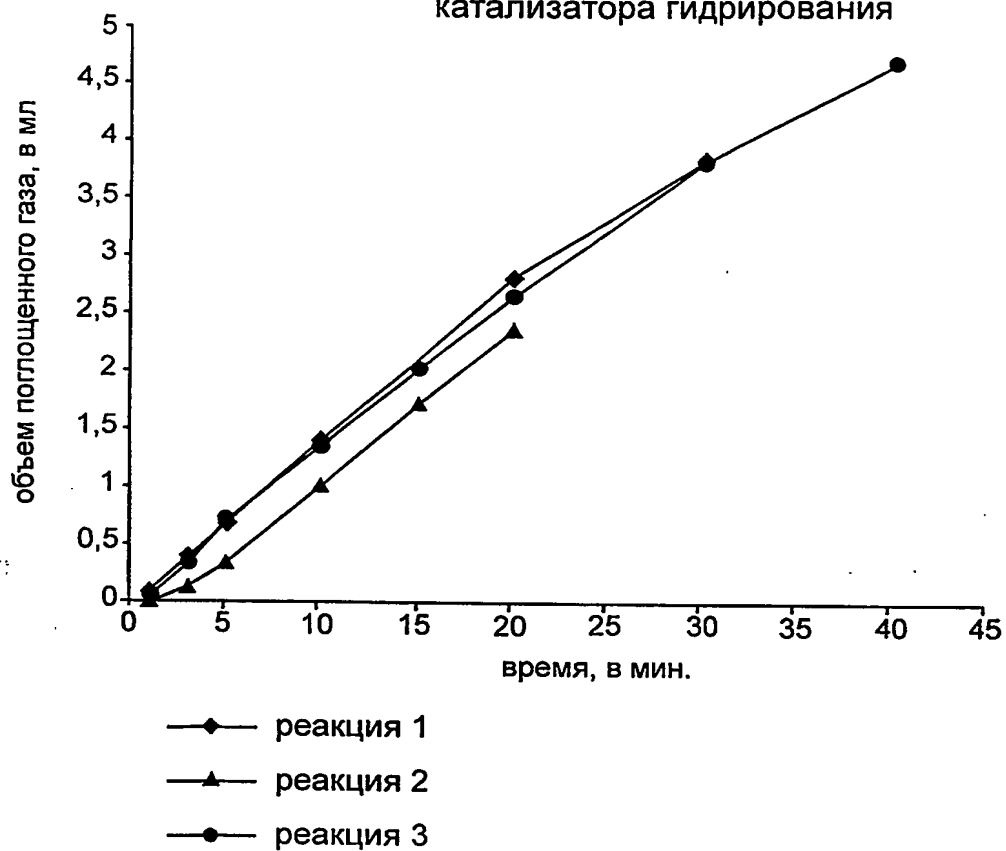


Фиг.1

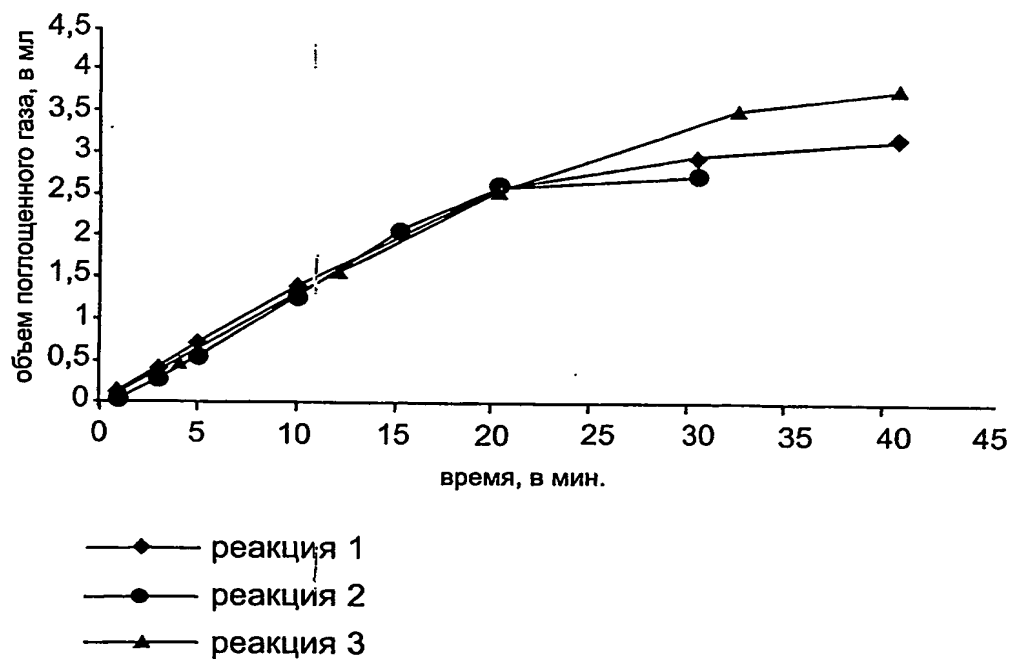


Фиг.2

# Способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования

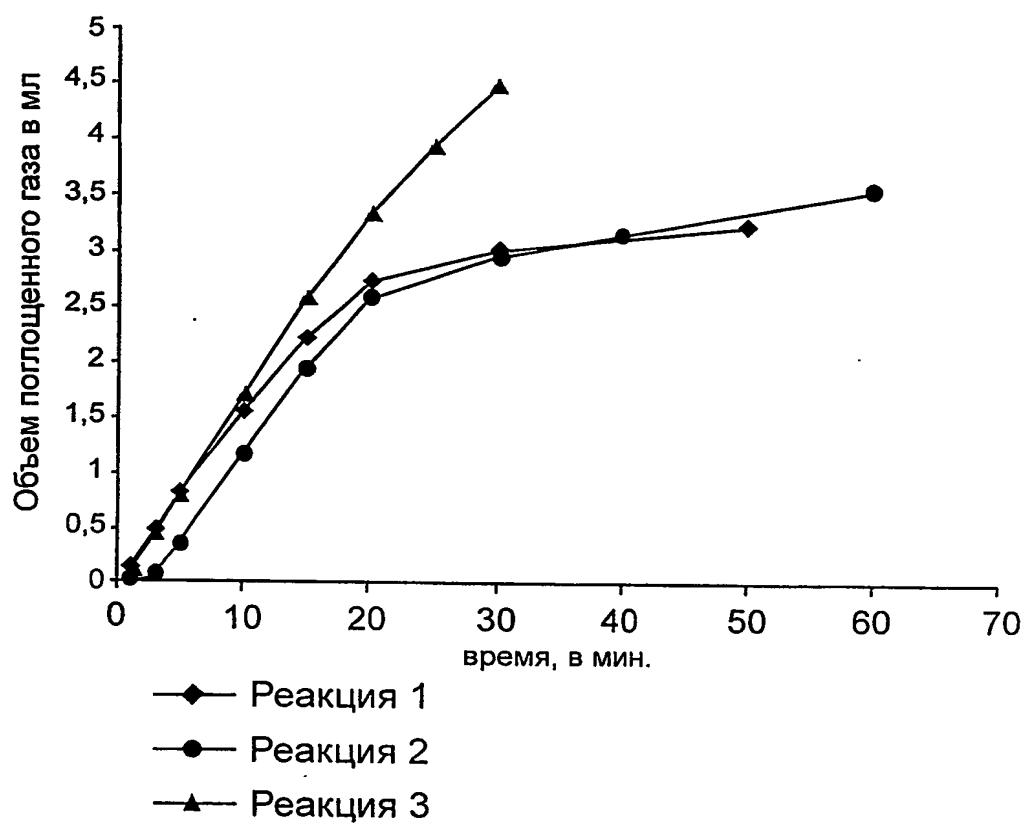


Фиг. 3



Фиг. 4

Способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования



Фиг. 5

## РЕФЕРАТ

Изобретение относится к области физической химии и может быть использовано для регулирования скорости автокаталитических реакций гидрирования.

В способе получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал в качестве исходного соединения используют тетрааквапалладий (II) перхлорат, а восстановленный палладий осаждают на углеродный наноматериал; в качестве углеродного наноматериала могут использовать фуллерен  $C_{60}$ , углеродные нанотрубки, катодный депозит; в качестве углеродного наноматериала могут использовать смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас. %:

фуллерен  $C_{60}$  - 60 – 80

фуллерен  $C_{70}$  - 20 – 40

Таки образом решается задача создания способа получения палладийсодержащего катализатора гидрирования, который обладает большей каталитической активностью и работает в более мягких условиях (при комнатной температуре и нормальном (атмосферном) давлении).